



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11345624 A**(43) Date of publication of application: **14 . 12 . 99**

(51) Int. Cl.

**H01M 8/04****H01M 4/88****H01M 8/10**(21) Application number: **10150988**(22) Date of filing: **01 . 06 . 98**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor:  
**YASUMOTO EIICHI**  
**GYOTEN HISAAKI**  
**HADO KAZUHITO**  
**NISHIDA KAZUFUMI**

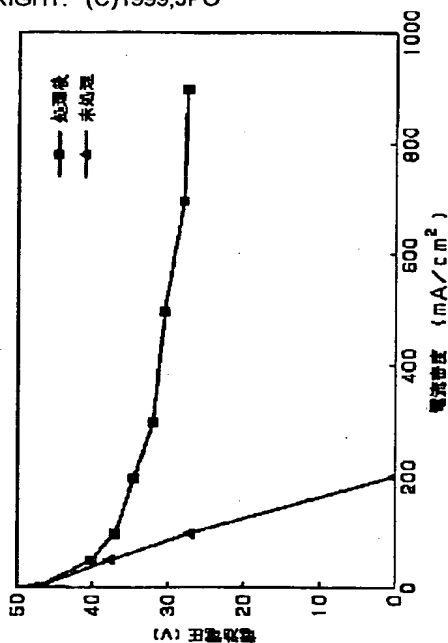
## (54) METHOD FOR OPERATING FUEL CELL

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for operating a fuel cell with which decrease of performance of the fuel cell can be prevented or restored that was caused by poisoning of carbon monoxide which may become a problem when a fuel gas made from a raw material of a hydrocarbon system through reformation is used as a fuel for the fuel cell.

**SOLUTION:** In a fuel cell which is composed of a plurality of single cells each comprising a polymer electrolyte, and an air electrode and a fuel electrode, both of which are arranged to interpose the polymer electrolyte, stacked with separator each having a gas supplying trench and a manifold part disposed between the cells, wherein a fuel gas made from a raw material gas of a hydrocarbon base through reformation and an oxidizer gas are introduced in a structure thus formed to generate dc power, carbon monoxide adsorbed on the fuel electrode is removed by performing forced degrading of output voltage of the fuel cell. Preferably, the output voltage of the above-mentioned fuel cell is reduced by an amount of 0 V to 0.3 V per a single cell.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-345624

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/04  
4/88  
8/10H 0 1 M 8/04  
4/88  
8/10Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-150988

(22) 出願日 平成10年(1998)6月1日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 羽藤 一仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

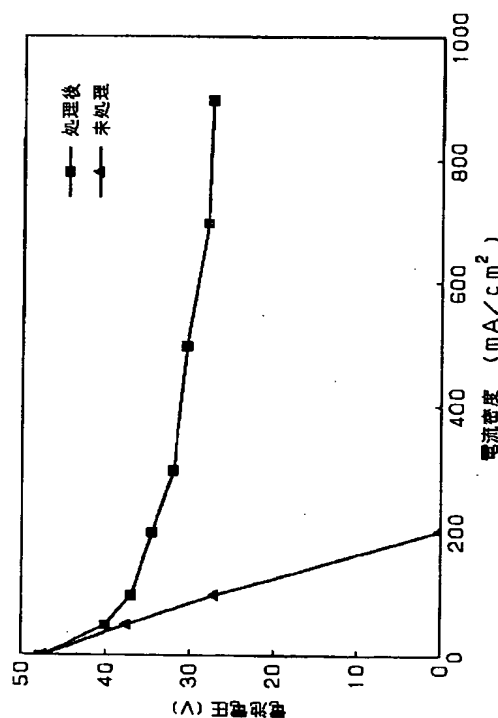
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池の作動方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素系の原料を改質した燃料ガスを、燃料電池の燃料に用いる場合に問題となるCO被毒による電池性能の低下を回避あるいは復活させる燃料電池の作動方法。

【解決手段】 高分子電解質と、前記高分子電解質を挟んで配置した空気極と燃料極とを備えた単電池を、ガス供給溝およびマニホールド部を有するセパレータを介して積み重ね、炭化水素系の原料ガスを改質して得られる燃料ガスおよび酸化剤ガスを導入して直流電力を発生する燃料電池において、電池の出力電圧を一時的に強制低下させることにより、燃料極に吸着したCOを除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性の高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とを具備した固体高分子型燃料電池の作動方法であって、前記固体高分子型燃料電池の出力電圧を強制的に低下させることで、前記電極層の触媒活性を高めることを特徴とする燃料電池の動作方法。

【請求項2】 電池の出力電圧を、単セル当たり0V以上でかつ0.3V以下まで低下させることを特徴とする請求項1記載の記載の燃料電池の動作方法。

【請求項3】 電池の出力電圧を連続して断続的に低下させることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池の動作方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池の中でも特に高分子電解質型燃料電池の作動方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 通常、燃料電池の燃料は、都市ガスあるいはメタノールを改質した燃料ガスが用いられる。しかしながら、特に高分子電解質型燃料電池（以下PEFCと略す）の場合、燃料極には通常白金触媒が用いられるため、燃料ガス中に含まれる微量の一酸化炭素によって、白金触媒が被毒され触媒活性が低下し、電池性能の大幅な劣化が生じることが課題となっている。

【0003】 この現象を回避するため、いろいろな方法が提案されている。その一つに、燃料ガス中のCOを、電池導入前にPd薄膜によって除去する水素分離法がある。この方法は、水素分離膜を挟んで一方の側に一定の圧力を加え、選択的に水素のみを透過させる方法である。この方法を用いると水素以外のガスは透過しないため、純水素のみが得られる。この方法は、半導体製造用のプラントなどで実用化されており、PEFC用としても一部で開発が行われている。

【0004】 これ以外、燃料ガス中のCO濃度の低減方法としては、いわゆるCO変成法が提案されている。これはメタノールあるいは都市ガスを水蒸気改質し、そこで得た改質ガスを、CO変成触媒を用いてCOの除去を行うものである（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）。通常この方法では、ガス中のCO濃度を0.4～1.5%にまで低減することができる。この程度までCOを低減できれば、同じPt電極触媒を用いるリン酸型燃料電池用の燃料としては使用可能である。しかしながら、PEFCでもちいる燃料極の白金触媒の被毒を防止するためには、CO濃度を少なくとも数十ppmレベルにまでする必要があり、上記のCO変成法だけではPEFC用の燃料ガスとして使用するには不十分である。

【0005】 そこで、CO変成後のガスに、あらためて酸素（空気）を導入し、200～300℃で酸化触媒を用いて、さらにCOを酸化除去する提案がなされてい

る。ここで用いる酸化触媒としては、貴金属を担持したアルミナ触媒等が提案されている。しかし、水素中の微量COを、選択的かつ完全に酸化することは、非常に困難である。

【0006】 この他、燃料ガスに直接空気を混入し、燃料極でCOを酸化除去する方法も提案されている。この方法は複雑な燃料ガス処理系が不必要であることから、コンパクト性の点では優れているが、完全にCOを除去することは困難である。

10 【0007】 この他、電極触媒を変えてCO被毒に強い合金触媒を用いることもいろいろ検討されているが、現状ではその性能は不十分であり、全くCOを吸着しないような電極触媒を開発することは困難である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来のPd膜のような金属水素化物膜を用いる方法は、高純度の水素が得られるためPEFCの燃料としては最適である。しかしながら、非常に高価なPd膜を用いるため、コスト面で課題がある。また、基本的には圧力差により水素を得るため装置の構造が複雑になるという課題もある。

20 【0009】 一方、CO変成とCO酸化あるいは燃料ガスに空気を混入する方法を用いても、PEFCの燃料として使用できる程度まで、十分にCO濃度を低減することは困難である。特に、燃料電池起動時には大量のCOが燃料ガス中に含まれる危険性があり、十分時間において性能が安定してから燃料電池に導入するか、起動用の水素ポンペを別に用意する必要がある。また、通常運転時においても徐々にCOが燃料極に蓄積され電池性能が低下する。一旦電池性能が低下してしまえば電池性能はそのままでは復活せず、燃料電池の運転を一時中止して、大量の空気を導入してCOを酸化除去するか、電極ごと交換する必要がある。

30 【0010】 このようなCOによる電池性能の低下を回避あるいは復活させるための、容易で効果の高い燃料電池の作動方法が望まれている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するため、本発明は、水素イオン伝導性の高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とを具備した固体高分子型燃料電池の作動方法であって、前記固体高分子型燃料電池の出力電圧を強制的に低下させることで、前記電極層の触媒活性を高めることを特徴とする。

【0012】 このとき、電池の出力電圧を、単セル当たり0V以上でかつ0.3V以下まで低下させることが望ましい。

【0013】 また、電池の出力電圧を連続して断続的に低下させることが有効である。

## 【0014】

50 【発明の実施の形態】 本発明の燃料電池の作動方法は、

水素イオン伝導性の高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配した触媒反応層を有する電極層とを具備した固体高分子型燃料電池で、炭化水素系の原料ガスを改質して得られる燃料ガスと、酸化剤ガスとを導入し、直流電力を発生する動作において、電池の出力電圧を適時、強制的に低下させることにより、触媒反応部に吸着した一酸化炭素を除去することで触媒活性を回復し、電池の出力特性を維持するものである。

【0015】本発明の作動法を用いると、これまで起動時に必要であった起動用の水素処理を省略することができる。また、一旦CO被害により燃料電池の性能が低下しても、触媒に吸着したCOを容易に除去でき、電池性能を回復させることができる。

【0016】以下、本発明の燃料電池の作動方法について図面を参照して述べる。

【0017】

【実施例】（実施例1）まず、以下の方法で高分子電解質型燃料電池を構成した。アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約30の白金粒子を25重量%担持したものを反応電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた溶液に、パーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したデイスパージョン溶液を混合し、ペースト状にした。このペーストを原料としスクリーン印刷法をもちいて、厚み250 $\mu$ mのカーボン不織布の一方の面に電極触媒層を形成した。形成後の反応電極中に含まれる白金量は0.5mg/cm<sup>2</sup>、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は1.2mg/cm<sup>2</sup>となるよう調整した。

【0018】これらの極板は、正極・負極共に同一構成とし、電極より一回り大きい面積に成形した。次に、プロトン伝導性高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸を25 $\mu$ mの厚みに薄膜化したものを用い、電解質膜の中心部の両面に、印刷した触媒層が電解質膜側に接するようにホットプレスによって接合して、電極/電解質接合体(MEA)を作成した。

【0019】次に、反応電極用とガスマニホールド用の孔を設け、板状に成型したガスケット状シールを作製した。この中心部にある反応電極用の孔に対して、前記MEAの反応電極部分が勘合するように、2枚のガスケットシールでMEAの電極周辺部の電解質膜部を挟みこんだ。さらに非多孔質カーボン板を素材とするバイポーラ板のガス流路が向かい合う形で、2枚のバイポーラ板の間にMEAとガスケットシールを挟んで、高分子電解質型燃料電池を構成した。以上の板状成型体ガスケット状シールは、厚さ250 $\mu$ mのブチルゴムに、必要な孔を打ち抜いて使用した。

【0020】この高分子電解質型燃料電池の両外側に、ガスマニホールド用の孔を設けたヒーター板・集電板・絶縁板・エンドプレートを取り付け、最外側の両エンドプレート間を、ボルトとナットを用いて、電極面

積に対して20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で締め付け、高分子電解質型燃料電池の単電池を構成した。この単電池を50ヶ積層し、電池モジュールとした。

【0021】このように作製した電池モジュールを、75℃に保持し、一方の電極側に73℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に68℃の露点となるよう加湿・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、0.98Vの電池開放電圧を得た。

【0022】本発明の作動方法に用いた燃料電池のシステム構成を図1に示した。図1において、脱硫後の都市ガスを、S/C（スチームカーボン比）=3で改質器1に導入し、水蒸気改質とCO変成を行った。改質器1を出た後の改質ガスは、Pt触媒が充填されたCO酸化除去装置2に、O<sub>2</sub>/CO比が1になるように導入され、最終的に電池モジュール3に導入される。

【0023】定常状態では、電池モジュールに導入される燃料ガス中のCO濃度は100ppm以下になっていた。但し、起動時には燃料ガス中のCO濃度は1%以上を示した。燃料電池の運転温度は80℃、ガス加湿温度は燃料ガスを75℃、酸化剤ガス（空気）を65℃に設定した。

【0024】まず、燃料電池起動直後に、何の処理も行わずに燃料ガスを導入した場合の燃料電池の特性を評価した。図2は、この時の電流-電圧特性を、純水素を導入した場合と比較して示したものである。これより燃料電池起動直後に未処理のままでは電池の特性が著しく低下することが分かった。

【0025】次に、本発明の作動方法の評価を行った。すなわち、燃料電池の起動時に、電池出力の端子間に固定抵抗を通じることで、電池の開路電圧を2秒間、0.2Vに低下させた後、電池性能を調べた。図3はこの時の電流-電圧特性を先の未処理の場合と比較して示したものである。これより電圧を一時的に低下（短絡）させることにより、電池性能が向上することが分かった。

【0026】この原因は、燃料電池の出力電圧を強制的に下げること、上述のMEA中の電極電位がCOの酸化電位にまで低下し、Pt触媒上に吸着したCOが酸化されたためと考えられる。

【0027】つぎに、燃料電池の出力電圧を強制的に下げる時間を変えたときの電池性能を調べた。燃料電池の起動時の出力電圧を、強制的に10V、つまり単セルあたり0.2Vまで下げたときの10Vを維持した時間と、この工程を実施した後、燃料電池の出力電流を500mA/cm<sup>2</sup>としたときの電池の開路電圧を表1に示した。表1において、電池電圧を強制的に低下する時間が10秒以下のときは、電池性能が良化するが、これより長くすると、逆に電池性能が低下することが分かった。

【0028】

【表1】

電圧低下時間(秒)	電池電圧(V)
純水素	33
0.01	29
0.5	30
1	31
5	32
10	33
15	31
20	29

【0029】次に、電池出力電圧を強制的に低下させる電圧を変えたときの、電池性能を調べた。表2は、電池電圧を強制的に低下させた時間を5秒間に固定して、低下させた電圧を変えたときの、この工程を経た後、電池出力を200mA/cm<sup>2</sup>としたときの、電池の閉路電圧を示したものである。これより低下させた電圧が、単セルあたり0～0.3Vの範囲では、純水素を用いた場合とほぼ同等の性能を示したが、それ以外では電池電圧の復活率が小さく、純水素よりも5V以上悪くなった。

【0030】

【表2】

強制的に低下させた時の電圧(V)	電池電圧(V)
純水素	36
40	2.5
30	10
20	30
15	34
10	34
5	35
2.5	35
0	35

【0031】以上の評価により、燃料電池の出力電圧を強制的に下げる時間と電圧は、電池構成を考慮して有効な範囲があることを見出した。電池電圧を強制的に低下する時間を必要以上に長くすると、直列に接続した50ヶの単電池のうち、閉路電圧が0Vを切ってマイナスになる状態、つまり転極状態にいたるセルが発生してしまうことによるものと考えられる。このような状況の発生をさける手段としては、たとえば各単電池の電圧もモニターしつつ、転極セルが発生しない範囲で全体の出力電圧を強制的に下げる方法が有効である。

【0032】(実施例2)本発明の第2の実施例は、実施例1の燃料電池を用いて実施した。起動時に1時間以上の時間において、CO濃度が100ppm以下になってから燃料電池に燃料ガスを導入した。その後500m

A/cm<sup>2</sup>で1000時間連続放電した時の電圧と時間の関係を図4に示した。

【0033】これより電圧が初期に比べ10%も低下していることが分かった。そこで、この時点で電池起電力を一時的に低下させてみた。電池の出力電圧4.7Vを5Vまで5秒間低下させた後、再度500mA/cm<sup>2</sup>で放電を行った。この時の電池電圧は処理直前に比べ大幅に向上することが分かった。

【0034】次に、処理の回数を変えて同様に処理後の特性を調べた。表3は各々の処理回数における処理後の電池電圧を示したものである。これより一時的に電池起電力を低下させる回数が多いほどその効果が高いことが分かった。

【0035】

【表3】

処理回数	電池電圧(V)
1回	32
2回	32
5回	33
7回	33
10回	33
15回	34
20回	34

【0036】これらの結果より、一時的に燃料電池の電池出力電圧を強制的に低下させることにより、従来の課題であった燃料電池起動時のCOによる被毒問題を解決することができ、燃料ガスをそのまま用いることができることを見出した。

【0037】また、燃料電池通常運転時においてもCOにより性能が低下した場合に、一時的に電池出力電圧を強制的に低下させることにより、初期とほぼ同等の性能まで回復することができることを見出した。

【0038】さらに、一時的に電池起電力を低下させる時間が10秒以下、または回数が2回以上、または一時的に低下させる電圧が単セル当たり0V～0.3Vである場合にその効果が大きいことが分かった。ここでは燃料ガスに都市ガスを改質したものをを用いたが、とくにこの燃料ガスの使用に限定されるものではない。また、燃料電池に用いる電極触媒には本発明以外の合金触媒等を用いることもできる。

【0039】

【発明の効果】以上実施例から明らかなように、本発明によれば、起動時にそのまま燃料ガスを導入することができる。また、一旦COにより燃料電池の性能が低下しても、電池起電力を一時的に低下させることにより、燃料極に吸着したCOを容易に除去でき、電池性能を回復させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に用いた燃料電池システムの構成図

【図2】本発明の第1の実施例に用いた燃料電池の電流－電圧特性を示した図

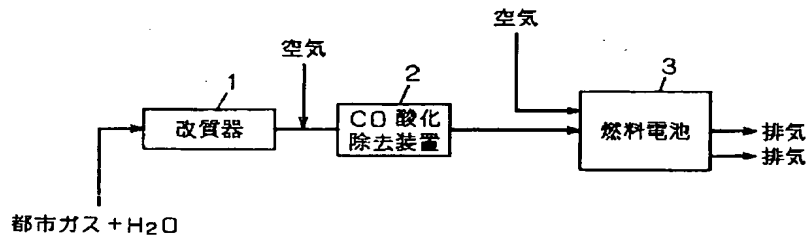
【図3】本発明の第1の実施例に用いた燃料電池の電流－電圧特性を示した図

【図4】本発明の第2の実施例に用いた燃料電池の運転時間と電圧の関係を示した図

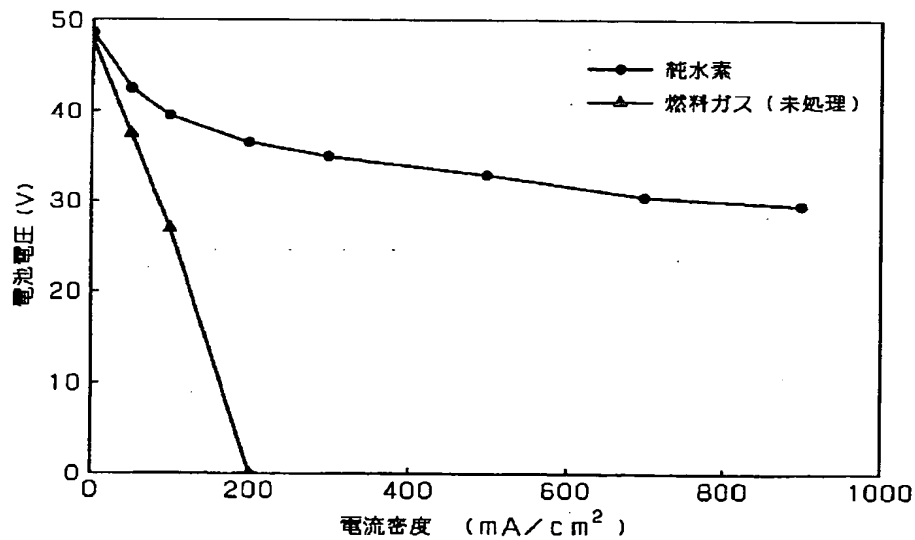
## 【符号の説明】

- 1 改質器
- 2 CO酸化除去装置
- 3 燃料電池

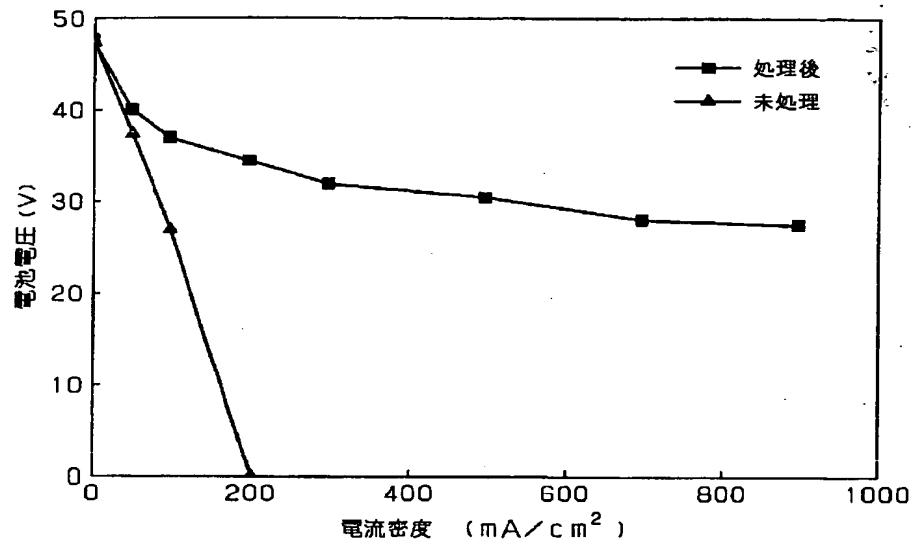
【図1】



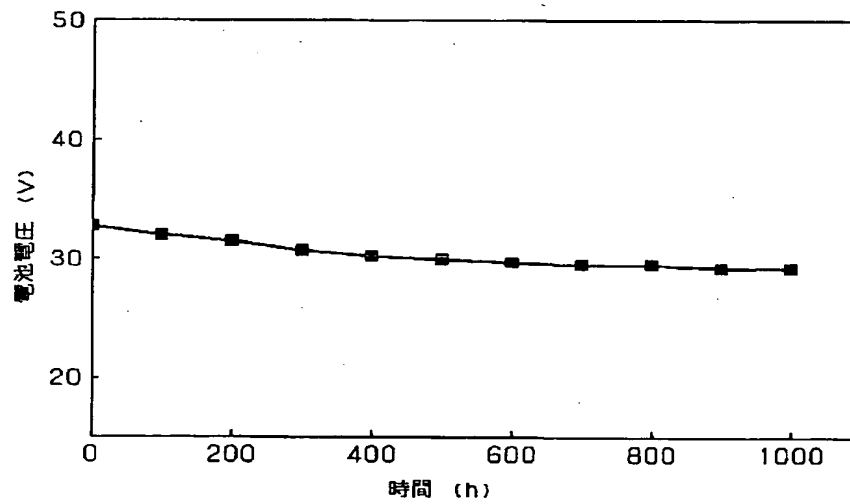
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 西田 和史  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内